



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09K 3/14, H01L 21/304</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/43761</p> <p>(43) 国際公開日 1999年9月2日(02.09.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00844</p> <p>(22) 国際出願日 1999年2月24日(24.02.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/42288 1998年2月24日(24.02.98) JP 60/081,769 1998年4月15日(15.04.98) US</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)(JP/JP) 〒105-8518 東京都港区芝大門1丁目13番9号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 貴堂高德(KIDO, Takanori)(JP/JP) 市川景隆(ICHIKAWA, Kagetaka)(JP/JP) 〒399-6461 長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社 塩尻工場内 Nagano, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: ABRASIVE COMPOSITION FOR POLISHING SEMICONDUCTOR DEVICE AND PROCESS FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE WITH THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 半導体装置研磨用研磨材組成物及びそれを用いた半導体装置の製造方法</p> <p>(57) Abstract An abrasive composition for semiconductor device polishing which comprises cerium oxide, a water-soluble organic compound having at least one of -COOH, -COOM<sub>x</sub> (wherein M<sub>x</sub> is an atom or functional group which each, as a substitute for hydrogen, is capable of forming a salt), -SO<sub>3</sub>H, and -SO<sub>3</sub>M<sub>y</sub> (wherein M<sub>y</sub> is an atom or functional group which each, as a substitute for hydrogen, is capable of forming a salt), and water; and a method of shallow trench isolation in which the abrasive composition is used.</p>		

(57)要約

酸化セリウム、 $-COOH$ 、 $-COOM_x$  基 ( $M_x$  はH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基)、 $-SO_3H$ 基および $-SO_3M_y$  基 ( $M_y$  はH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基)の少なくとも1つを有するの基を有する水溶性有機化合物と水とからなる半導体装置研磨用研磨材組成物。この研磨材組成物を用いたシャロートレンチアイソレーションの形成方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GAB	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MC	モナコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GR	ギリシャ		共和国	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CH	スイス	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CI	コートジボワール	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク						

## 明 細 書

## 半導体装置研磨用研磨材組成物及びそれを用いた半導体装置の製造方法

## 技術分野

本発明は、半導体装置をポリシングするための研磨材組成物、特に半導体装置の素子分離をシャロートレンチアイソレーション法で行う際に用いられる研磨材組成物、並びにその研磨材組成物を用いた半導体装置の製造方法に関する。

## 背景技術

半導体装置の素子分離方式として、LOCOS (Local Oxidation of Silicon)法に代わって、シリコン基板に窒化ケイ素膜をつけ、次に浅い溝 (Shallow Trench) を形成し、その上に酸化膜を堆積させた後、CMP技術で窒化ケイ素膜をストッパーにして、平坦化するシャロートレンチアイソレーション (Shallow Trench Isolation) 法が、有効な素子領域が広く、半導体装置の高密度化に対応する技術として注目されている。

この方法の場合、研磨される酸化膜の下層に窒化ケイ素膜を配し、窒化ケイ素膜をストッパーとして研磨を行い、平坦化加工する面を研磨する際、取代の過不足なく均一に仕上げること、かつ所定の取代で研磨を終了させることが多い。

この場合の研磨材組成物として、特開平 9 - 194823号には窒化ケイ素、炭化ケイ素、グラファイトを研磨粒子とするものが、特開平 9 - 208933号には窒化ケイ素微粉末にグルコン酸等の酸を加える研磨材組成物が記載されている。

上記のような研磨材組成物では、高い硬度の研磨材を含むため、研磨速度は確かに高いが、研磨表面に傷が多く発生し、それが半導体装置として性能低下に結びつく原因となる問題がある。

また、ストッパー膜である窒化ケイ素膜に対する酸化膜、多くの場合は二酸化ケイ素膜がどれだけ研磨され易いかを表わし、酸化膜の研磨速度を窒化ケイ素膜のそれで除した値である「選択比」が、前述の従来技術ではまだ不十分であり、更に高くする必要がある。

本発明の目的は、上記のような問題点および課題を解決することができる半導体装置研磨用研磨材組成物を提供することにある。

本発明のもう1つの目的は、上記のような問題を解決した半導体装置の製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記問題点等を解決するために鋭意努力検討した結果、本発明、即ち、(1) シャロートレンチアイソレーションにて使用する研磨材組成物であって、主成分が水、酸化セリウム微粉末、並びに、 $-COOH$ 基、 $-COOM_x$ 基 ( $M_x$  はH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基)、 $-SO_3H$ 基および $-SO_3M_y$ 基 ( $M_y$  はH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基)の少なくとも1つを有する水溶性有機化合物を1種または2種以上含有することを特徴とする半導体装置研磨用研磨材組成物を見出した。

好適には、(2) 研磨材組成物中の上記酸化セリウムの濃度は0.1~10 wt.%であり、また、上記水溶性有機化合物の添加量が該酸化セリウムに対し0.001~20重量比である、並びに(3) CVD法によりシリコン基板上にそれぞれ別々に形成した窒化ケイ素膜および酸化ケイ素膜をそれぞれ独立に、かつ同一条件で研磨したときの前者に対する後者の研磨速度の比が10以上である本発明の半導体装置

研磨用研磨材組成物を使用することにより、研磨表面の傷を激減するとともに、前記選択比の値を著しく高くすることができる。

本発明によれば、同様にして、(4) 半導体基板上に窒化ケイ素膜を形成し、

前記窒化ケイ素膜の一部を選択的に除去して前記半導体基板を露出させ、

前記窒化ケイ素膜をマスクとして前記半導体基板をエッチングしてトレンチを形成し、

前記窒化ケイ素膜及び前記半導体基板上に酸化ケイ素膜を形成して前記トレンチを酸化ケイ素膜で埋めつくし、

前記酸化ケイ素膜を前記窒化ケイ素膜をストッパーとして平坦化ポリシングし、よって前記酸化ケイ素を前記トレンチ内に選択的に残す工程を含み、

前記平坦化ポリシングを、主成分が水、酸化セリウム微粉末、並びに、 $-COOH$ 基、 $-COOM_x$ 基 ( $M_x$  はH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基)、 $-SO_3H$ 基および $-SO_3M_y$ 基 ( $M_y$  はH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基) の少なくとも1つを有する水溶性有機化合物を1種または2種以上含有する半導体装置研磨用研磨材組成物を用いて行なう半導体装置の製造方法も提供される。

この方法によれば、研磨表面の傷を減らしかつ高い制御性をもってシャロートレンチアイソレーションを好適に形成することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1～図4はシャロートレンチアイソレーションの形成方法を説明する工程順の半導体装置の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の半導体装置研磨用研磨材組成物について説明する。

この組成物に使用する酸化セリウム微粉末では、酸化セリウムは高純度のものが好ましく、99 wt. %以上がよく、より好ましくは99.9 wt. %以上である。純度が低くなると、研磨後の半導体装置を洗浄しても、半導体特性に悪影響する不純物元素を半導体装置表面から除去することが困難になり、不良品を増し、歩留り悪化するため好ましくない。

酸化セリウム微粉末の平均粒子径は、0.01~1.0  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.1~0.5  $\mu\text{m}$ がより好ましい。0.01  $\mu\text{m}$ 未満では、酸化膜、多くの場合二酸化ケイ素膜の研磨速度が小さくなってしまうためである。一方、1.0  $\mu\text{m}$ を越えると、研磨表面に微小なキズが入り易くなるため好ましくない。

酸化セリウムの一次粒子径は、好ましくは0.005~0.5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.02~0.2  $\mu\text{m}$ である。0.005  $\mu\text{m}$ 未満では酸化膜の研磨速度が著しく小さくなり、大きな選択比が得られず、また0.5  $\mu\text{m}$ を越えると研磨表面に微小な傷が入り易く好ましくない。

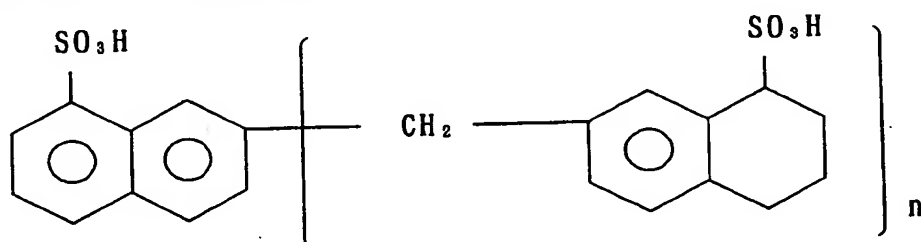
本発明の研磨材組成物における酸化セリウム（微粉末）の濃度は、研磨時の加工圧力等の研磨条件に依存するものであるが、0.1~10 wt. %が好ましく、0.3~5 wt. %がより好ましい。0.1 wt. %未満では、酸化膜の研磨速度が小さくなってしまい、10 wt. %を越えても増量の効果の向上、即ち酸化膜の研磨速度の向上が小さくなり、経済的でなく好ましくない。

次に本発明の研磨材組成物に使用する水溶性有機化合物について説明する。

これは、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{COOM}_x$ 基（ $\text{M}_x$ はH原子と置換して塩を形

成し得る原子もしくは官能基)、 $-SO_3H$ 基および $-SO_3M_Y$ 基( $M_Y$ はH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基)の少なくとも1つを有する水溶性有機化合物である。塩の場合、アルカリ金属を含まないのが好ましい。本発明は、上記の基を少なくとも一種をもつ水溶性有機化合物であれば、特に限定されるものではない。この水溶性有機化合物は1種でも、2種以上を組合せて用いてもよい。

具体例として、好ましいものは、ポリアクリル酸( $\text{-(CH}_2\text{CHCOOH)-}_n$ 、分子量500~10000)、ポリメタクリル酸( $\text{-(CH}_2\text{C(CH}_3\text{)COOH)-}_n$ 、分子量500~10000)、それらのアンモニウム塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物(下記式:



分子量500~10000)、そのアンモニウム塩、並びにリンゴ酸( $\text{HOOCCH(OH)CH}_2\text{COOH}$ 、分子量134.09)、乳酸( $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$ 、分子量90.08)、酒石酸( $\text{HOOC(CH(OH))}_2\text{COOH}$ 、分子量150.09)、グルコン酸( $\text{HOCH}_2(\text{HCOH})_4\text{COOH}$ 、分子量196.16)、クエン酸一水和物( $\text{HOOCCH}_2\text{C(OH)(COOH)CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、分子量210.14)、琥珀酸( $\text{HOOC(CH}_2)_2\text{COOH}$ 、分子量118.09)、アジピン酸( $\text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}$ 、分子量146.14)、フマル酸( $\text{HOOCCH=CHCOOH}$ 、分子量116.07)等の有機酸、そのアンモニウム塩、アスパラギン酸( $\text{HOOCCH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$ 、分子量133.10)、グルタミン酸( $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$ 、分子量147.13)等の酸性アミノ酸、そのアンモニウム塩、グリシン( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ 、分子量75.07)、4-アミノ酪酸( $\text{H}_2\text{N(CH}_2)_3\text{COOH}$ 、分子量103.12)、6-ア

ミノヘキサン酸 ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 、分子量131.17)、12-アミノラウリン酸 ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ 、分子量215.33)、アルギニン ( $\text{H}_2\text{NC}(\text{:NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 、分子量174.20)、グリシルグリシン ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$ 、分子量132.12) 等の中性または塩基性アミノ酸、ラウリルベンゼンスルホン酸 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ 、分子量326.50)、そのアンモニウム塩等が挙げられる。

上記の水溶性有機化合物の添加量は、該化合物の種類、本発明の組成物中の酸化セリウム微粉末の濃度、組成物のpH値、研磨時の加工圧力等の研磨条件に依存するが、酸化セリウムに対し、0.001～20重量比であることが好ましく、0.005～10重量比であることがより好ましく、0.005～5重量比であることが更に好ましい。0.1重量比未満であると、研磨加工時に作用する砥粒に対して窒化ケイ素膜表面に吸着する該水溶性有機化合物の量が少なく、吸着層が貧弱であるため、酸化セリウム微粉末が窒化ケイ素膜と直接接触するのを抑制する効果が弱く、窒化ケイ素膜の研磨速度を低減できなくなり、一方、20重量比を越えると、増量による効果のアップが少なくなり、経済的でないため好ましくない。

次に本発明の研磨材組成物のpHについて述べる。

pHは、二酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜双方の研磨速度に影響を与える場合があるため、適宜調整することが可能である。pHを低くしたい場合には、硝酸、塩酸、硫酸等の無機酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、グルコン酸、クエン酸一水和物、琥珀酸、アジピン酸、フマル酸等の有機酸、アスパラギン酸、グルタミン酸等の酸性アミノ酸が利用できる。また、pHを高くしたい場合には、アンモニアや、エタノールアミン等のアミン類、グリシン、4-アミノ酪酸、6-アミノヘキサン酸、12-アミノラウリン酸、アルギニン、グリシルグリシン等の中性または塩基性アミノ酸が利用できる。pH値4以上は



好ましい場合もあるが、4未満でもよい。

更に、本発明の研磨材組成物に、酸化セリウム以外の研磨材や、広く一般的に研磨材組成物に添加される、粘度調整剤、緩衝剤、界面活性剤、キレート剤等の添加剤を混合してもよい。

本発明の研磨材組成物は、酸化ケイ素と窒化ケイ素の研磨速度の選択性が高いことを特徴とするものであり、少なくとも10、より好ましくは30以上、さらには50以上であることが可能である。しかも、研磨面に対する傷が激減する特徴を有する。

次に、この研磨組成物を用いて半導体装置にシャロートレンチアイソレーションを形成する方法を説明する。

図面を参照して説明する。図1の如く、シリコンなどの半導体基板1の表面を薄く酸化して酸化ケイ素膜2を形成した後、CVDなどで窒化ケイ素膜3を例えば200nmの厚さで堆積し、例えばフォトリソグラフィを用いたフォトリソグラフィ法などで窒化ケイ素膜2のトレンチを形成すべき所定の位置に例えば幅500～5000nmの開口部3を形成する。

次に、開口部を設けた窒化ケイ素膜3をマスクとして半導体基板1を選択的にエッチングして例えば深さ500nmのシャロートレンチ4を形成する。

表面に窒化ケイ素膜3を有する半導体基板1の全面に酸化ケイ素5を例えば埋め込み性のよいバイアスCVD法で堆積すると、トレンチ4の中を酸化ケイ素5で完全に埋めることができる(図2)。

この状態で、研磨材組成物を用いた平坦化ポリシングを行なうと、酸化ケイ素膜5の表面はトレンチ4上の凹部を有するにもかかわらず、平坦面として漸次研磨される。こうしてポリシングを続けると研磨表面は窒化ケイ素膜3の表面に達するが、それまでに表面は完全に平坦化し、トレンチ4上の凹部は消失する。ポリシングは窒

化ケイ素膜 3 の表面が露出するまで達した段階で終了させる。こうして、図 3 に示す如く、シャロートレンチアイソレーション 5' が形成される。窒化ケイ素膜 3 は半導体表面の絶縁膜としてそのまま利用される場合もあるが、通常は図 4 の如く除去される。

上記の如きシャロートレンチアイソレーションの形成において行なう平坦化ポリシングでは、酸化ケイ素を効率的にポリシングするために、またポリシングを窒化ケイ素膜の位置で確実に停止するために、酸化ケイ素と窒化ケイ素との研磨速度の比、即ち選択比が高いことが必要である。また、平坦化ポリシング後の表面に傷があると、半導体装置の特性を劣化させる可能性があるので望ましくない。

本発明の先に説明した研磨材組成物は、この平坦化ポリシングを行なう目的に最適のものとして開発されたものである。本発明の研磨材組成物を用いれば、上記選択比として少なくとも 10、好適には 50 以上、60 以上が可能であるので、制御性高く平坦化ポリシングを行なうことが可能であり、かつポリシング平面の傷もなくすることが可能である。

本発明の研磨材組成物を用いたポリシングを行なう方法は公知のポリシング方法、メカノケミカルポリシング方法によることができる。

#### 実施例

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

#### 実施例 1

高純度酸化セリウムスラリー（昭和電工（株）社製、GPL-C1010、 $d_{50} = 0.5 \mu\text{m}$ 、一次粒子径  $0.1 \mu\text{m}$ 、純度 99.9 wt. % 以上の酸化セリウムの濃度 10 wt. %）100 g に対し、ポリアクリル酸アンモ

ニウム10 g を水で溶解した液 100 g とを混合し、更に水を加えて総量1000 g のスラリー状の研磨材組成物を造った。この組成物のpH値は 7.2であり、酸化セリウムの濃度、ポリアクリル酸アンモニウム濃度は、ともに 1 wt. %で、酸化セリウムに対する水溶性有機化合物の添加量の重量比は、この場合 1.0である。

この研磨材スラリーの二酸化ケイ素膜及び窒化ケイ素膜に対する研磨性能評価を、以下の方法により行った。

〔研磨条件〕

被研磨材：① 6"  $\phi$ 、厚さ 625  $\mu$ m シリコンウェハ上に CVD法で形成した二酸化ケイ素膜（膜厚約 1  $\mu$ m）

② 6"  $\phi$ 、厚さ 625  $\mu$ m シリコンウェハ上に CVD法で形成した窒化ケイ素膜（膜厚約 0.5  $\mu$ m）

パッド：二層タイプの半導体装置研磨用パッド（ロデールニッタ（株）社製、IC1000/Suba400）

研磨機：半導体装置研磨用片面ポリシングマシン、スピードファム（株）社製、型番SH-24、定盤径 610mm

定盤回転速度：70rpm

加工圧力：300gf/cm<sup>2</sup>

スラリー供給速度：100ml/min

研磨時間：1 min

〔評価項目と評価方法〕

研磨速度：光干渉式膜厚測定装置

傷：光学顕微鏡暗視野観察

（200倍でウェハ表面 3 %の観察を行い、検出傷個数を個／ウェハに換算）

上記の研磨試験の結果、二酸化ケイ素膜の研磨速度は5050 Å/min と高い値であり、窒化ケイ素膜の研磨速度は77 Å/min と極めて

低い値であった。従って選択比は66という大きな値となる。

また、二酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜ともに傷が全く認められなかった。

#### 実施例 2 ～ 9

酸化セリウム濃度、ポリアクリル酸アンモニウム濃度を変化させた以外は実施例 1 と同じ条件でスラリーを造り、実施例 1 と同様の研磨性能評価を行った。実施例 1 も含め、結果を表 1 に示す。

#### 実施例 10 ～ 15

実施例 1 と同じ酸化セリウムを使用し、水溶性有機化合物の種類を変えたスラリーを造った。酸化セリウム濃度は 1 wt. %、水溶性有機化合物の濃度は 1 wt. % に統一し、従って重量比は 1 である。また、アンモニアを添加することで、研磨材スラリーの pH 値が 7 程度となるよう調整した。実施例 1 と同様の研磨性能評価を行い、その結果を表 2 に示す。

#### 実施例 16 ～ 23

実施例 1 と同じ酸化セリウムを使用し、種々の水溶性有機化合物を添加したスラリーを造った。酸化セリウム濃度は 1 wt. %、水溶性有機化合物の濃度は 0.1 wt. % に統一し、したがって重量比は 0.1 である。実施例 1 と同様の研磨性能評価を行い、その結果を表 3 に示す。

#### 比較例 1

キャボット社製シリカスラリー (SC-1、30 wt. %) を希釈することで 10 wt. % のスラリーを造り、実施例 1 と同様の研磨性能評価を行った。結果を表 3 に示す。

#### 比較例 2

実施例 1 と同じ酸化セリウムを希釈し、1 wt. % のスラリーを造った。水溶性有機化合物は添加していない。実施例 1 と同様の研磨

試験を行い、その結果を表 3 に示す。

上記の結果から分かるように、シリコン基板上にそれぞれ CVD 法により別々に形成した窒化ケイ素膜および酸化ケイ素膜をそれぞれ独立に、かつ同一条件で研磨したとき、前者に対する後者の研磨速度の比、即ち選択比が、本発明の場合、10 を大きく越えるものであることが分かる。

表 1

実施例 番号	酸化セリウム 濃度 (wt. %)	ポリアクリル酸 アンモニウム濃度 (wt. %)	重量 比	スラ リー pH	二酸化 ケイ素膜 研磨速度 (Å/min)	窒化 ケイ素膜 研磨速度 (Å/min)	選択 比	研磨面積 (個/ウェハ)	
								二酸化 ケイ素膜	窒化 ケイ素膜
1	1	1	1	7.2	5050	77	66	0	0
2	1	0.2	0.2	7.1	5920	170	35	0	0
3	1	0.5	0.5	7.2	5180	81	64	0	0
4	1	2	2	7.2	3720	76	49	0	0
5	0.5	0.2	0.4	7.4	3370	70	48	0	0
6	0.5	0.5	1	7.2	3290	64	51	0	0
7	0.5	1	2	7.0	3010	60	50	0	0
8	2	2	1	7.3	6240	110	57	0	0
9	2	4	2	7.1	5990	110	54	0	0

表 2

実施例 番 号	水溶性有機 化合物名	スラ リー pH	二 酸 化 ケイ素膜 研磨速度 (Å/min)	窒 化 ケイ素膜 研磨速度 (Å/min)	選 択 比	研磨面積 (個/ウェハ)	
						二 酸 化 ケイ素膜	窒 化 ケイ素膜
10	ポリメタクリル酸	7.8	5280	83	64	0	0
11	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	8.2	5760	98	59	0	0
12	リンゴ酸	7.3	3970	91	44	0	0
13	乳 酸	7.0	6010	120	50	0	0
14	酒石酸	6.2	3560	70	51	0	0
15	ラウリルベンゼン スルホン酸	7.5	5040	82	61	0	0

表 3

実施 例 番号	水溶性有機化合物名	スラリー pH	二酸化 ケイ素膜 研磨速度 (Å/min)	窒化 ケイ素膜 研磨速度 (Å/min)	選択 比	研磨面積 (個/ウェハ)		
						二酸化 ケイ素膜	窒化 ケイ素膜	化
16	アスパラギン酸	3.2	2210	22	100	0	0	0
17	グルタミン酸	3.3	3270	36	91	0	0	0
18	リンゴ酸	2.8	2550	82	31	0	0	0
19	乳酸	2.9	5010	61	82	0	0	0
20	酒石酸	3.0	2790	58	48	0	0	0
21	琥珀酸	3.2	4960	98	51	0	0	0
22	フマル酸	2.6	3800	77	49	0	0	0
23	アジピン酸	3.3	4090	91	45	0	0	0



表 4

比較 例 番号	組 成 物 組 成	重 量 比	スラ リー pH	二 酸 化 ケイ素膜 研磨速度 (Å/min)	窒 化 ケイ素膜 研磨速度 (Å/min)	選 択 比	研 磨 面 積 (個 / ウ ェ ハ)	
							二 酸 化 ケイ素膜	窒 化 ケイ素膜
1	シリカ、10 wt. %	—	10.3	1610	410	3.9	0	0
2	酸化セリウム、1 wt. %	0	7.0	6130	1050	5.8	0	0

### 産業上の利用可能性

本発明の半導体装置研磨用研磨材組成物は、酸化膜である二酸化ケイ素に対する研磨速度が高く、また窒化ケイ素膜の研磨速度との選択比が大きく、研磨表面に発生する傷が少ないため、窒化ケイ素をストッパー膜とする酸化膜、多くの場合二酸化ケイ素膜を研磨する際に使用する半導体装置研磨用に好適に使用される。

## 請 求 の 範 囲

1. シャロートレンチアイソレーションにて使用する半導体装置研磨材組成物であって、主成分が水、酸化セリウム微粉末、並びに、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{COOM}_x$ 基 ( $M_x$  はH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基)、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基および $-\text{SO}_3\text{M}_y$ 基 ( $M_y$  はH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基)の少なくとも1つを有する水溶性有機化合物を1種または2種以上含有する半導体装置研磨用研磨材組成物。

2. 前記研磨材組成物中の酸化セリウムの濃度は 0.1~10 wt.% であり、また、水溶性有機化合物の添加量が該酸化セリウムに対し 0.001~20重量比である請求項1記載の半導体装置研磨用研磨材組成物。

3. CVD法によりシリコン基板上にそれぞれ別々に形成した窒化ケイ素膜および酸化ケイ素膜をそれぞれ独立に、かつ同一条件で研磨したときの前者に対する後者の研磨速度の比が10以上である請求項1記載の半導体装置研磨用研磨材組成物。

4. 半導体基板上に窒化ケイ素膜を形成し、

前記窒化ケイ素膜の一部を選択的に除去して前記半導体基板を露出させ、

前記窒化ケイ素膜をマスクとして前記半導体基板をエッチングしてトレンチを形成し、

前記窒化ケイ素膜及び前記半導体基板上に酸化ケイ素膜を堆積して前記トレンチを酸化ケイ素膜で埋めつくし、

前記酸化ケイ素膜を前記窒化ケイ素膜をストッパーとして平坦化ポリシングし、よって前記酸化ケイ素を前記トレンチ内に選択的に残す工程を含み、

前記平坦化ポリシングを、主成分が水、酸化セリウム微粉末、並びに、 $-\text{COOH}$ 基、 $-\text{COOM}_x$ 基 ( $M_x$  はH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基)、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基および $-\text{SO}_3\text{M}_y$ 基 ( $M_y$  はH原子と置換して塩を形成し得る原子もしくは官能基)の少なくとも1つを有する水溶性有機化合物を1種または2種以上含有する半導体装置研磨用研磨材組成物を用いて行なう、半導体装置の製造方法。

5. 前記研磨材組成物中の酸化セリウムの濃度は 0.1~10 wt. % であり、また、水溶性有機化合物の添加量が該酸化セリウムに対し 0.001~20重量比である請求項4記載の半導体装置の製造方法。

6. 前記研磨材組成物が、CVD法によりシリコン基板上にそれぞれ別々に形成した窒化ケイ素膜および酸化ケイ素膜をそれぞれ独立に、かつ同一条件で研磨したときの前者に対する後者の研磨速度の比が10以上であるものである請求項4記載の半導体装置の製造方法。

Fig.1

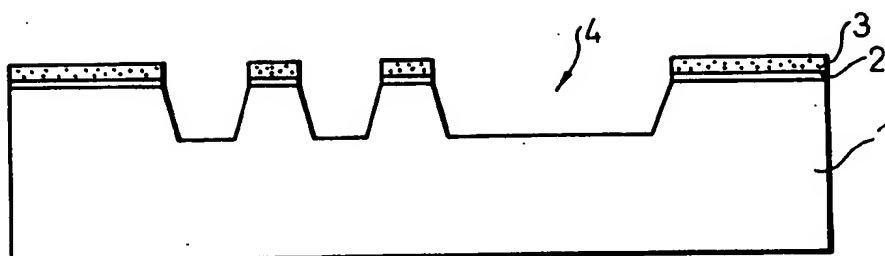


Fig.2

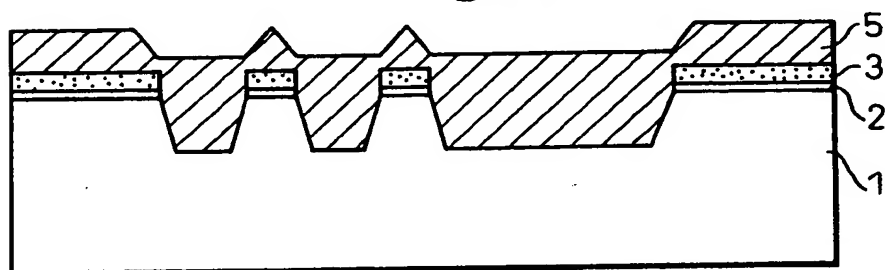


Fig.3

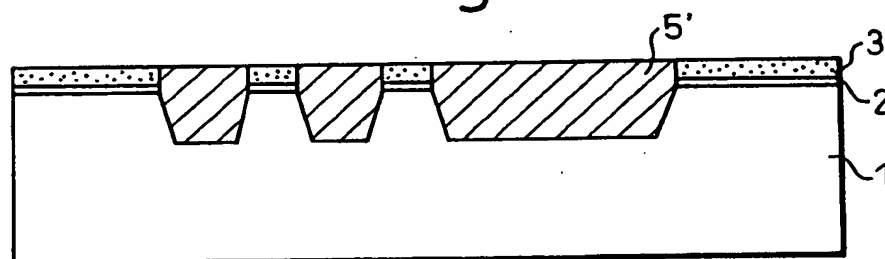
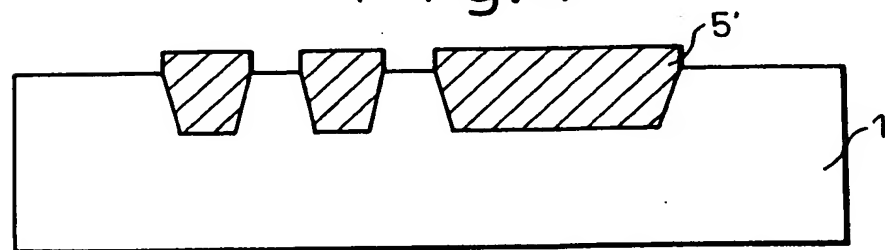


Fig.4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP99/00844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.C1<sup>6</sup> C09K3/14, H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1<sup>6</sup> C09K3/14, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L (QUESTEL)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-302338, A (Sony Corp.),	1-3
Y	19 November, 1996 (19. 11. 96) (Family: none)	4-6
Y	JP, 8-41443, A (Okuno Chemical Industries Co., Ltd.),	1-3
	13 February, 1996 (13. 02. 96) (Family: none)	
Y	JP, 9-137156, A (Mitsubishi Chemical Corp.),	1-3
	27 May, 1997 (27. 05. 97) (Family: none)	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
24 May, 1999 (24. 05. 99)

Date of mailing of the international search report  
1 June, 1999 (01. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>8</sup> C 09 K 3/14, H 01 L 21/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>8</sup> C 09 K 3/14, H 01 L 21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L (QUESTEL)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-302338, A (ソニー株式会社) 19. 11月. 1	1-3
Y	996 (19. 11. 96) (ファミリーなし)	4-6
Y	J P, 8-41443, A (奥野製薬工業株式会社) 13. 2月.	1-3
	1996 (13. 02. 96) (ファミリーなし)	
Y	J P, 9-137156, A (三菱化学株式会社) 27. 5月. 1	1-3
	997 (27. 05. 97) (ファミリーなし)	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 05. 99

国際調査報告の発送日

01.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 恵理子

印

4 V

8 1 1 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3483